```
1/7/2
DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX
(c) 2006 Thomson Derwent, All rts. reserv.
013509927
WPI Acc No: 2000-681873/200067
  Polyacetal resin composition useful as molding material for e.g.
  preparation of automotive parts, comprises polyacetal resin and
  carboxylic acid
Patent Assignee: POLYPLASTICS KK (POPL )
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:
Patent No
            Kind
                    Date
                             Applicat No
                                            Kind
                                                   Date
JP 2000239484 A 20000905 JP 99362548
                                                 19991221
                                                           200067 B
Priority Applications (No Type Date): JP 98365391 A 19981222
Patent Details:
Patent No Kind Lan Pg
                         Main IPC
                                     Filing Notes
JP 2000239484 A 16 C08L-059/00
Abstract (Basic): IP 2000239484 A
        NOVELTY - A polyacetal resin composition (I) comprising:
        (A) polyacetal resin; and
        (B) carboxyl group(s)-containing organic compound(s) having pKa 3.6
    or more.
        DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a
    molded articles prepared from the above composition.
        USE - The composition is useful as molding material for preparation
    of parts of automobiles, electrical and electronic instruments etc.
    building material, piping parts, various containers etc.
        ADVANTAGE - The composition has improved thermal stability,
    generation of formaldehyde from the composition and mold deposite in
    molding can be reduced markedly.
        pp; 16 DwgNo 0/0
Derwent Class: A25; A85; A95; E19
```

International Patent Class (Additional): CO8K-003/00; CO8K-005/09; CO8K-005/21; CO8K-005/29; CO8L-059/00; CO8L-033-06

International Patent Class (Main): CO8L-059/00

(19) 日本国特許庁 (JP) (12)公開特許公報 (A)

(11)等許出顧公開番号 特開2000-239484

(P2000-239484A) (43)公開日 平成12年9月5日(2000, 9, 5)

		-						
(51) Int. Cl. 7	識別記号		FI				7-72-1	(参考)
COSL 59/00			C08L	59/00				
C08K 3/00			C08K	3/00				
5/09				5/09				
5/21				5/21				
5/29				5/29				
		審査請求	未請求	清水項の数10	OL	(全16頁)	最終頁	に続く

(21) 出願番号 特期平11-362548

(22) 出願日 平成11年12月21日 (1999. 12. 21)

(31) 優先権主張番号 特顯平10-365391

(32) 優先日 平成10年12月22日(1998.12.22)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出題人 390006323

ポリプラスチックス株式会社

大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号

(72) 举明者 原科 初彦

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチ

ックス株式会社内

(72) 発明者 栗田 早人

静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチ

ックス株式会社内 (74)代理人 100090686

弁理士 銀田 完生

(54) 【発明の名称】ポリアセタール樹脂組成物及び成形品

(57) 【要約1

【課題】 ボリアセタール樹脂の熱安定性を改善し、ホルムアルデヒドの発生を抑制する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアセタール樹脂と、pKaが3.6 以上のカルボキシル基含有化合物とを含むポリアセター ル推順組成物。

【請求項2】 カルボキシル基含有化合物が、脂肪族カ ルポン酸、脂環族カルボン酸、及び芳香族カルボン酸か ら選択された少なくとも一種の有機カルボン酸である語 求項1記載のボリアセタール樹脂組成物。

【請求項3】 ポリアセタール樹脂と、少なくとも α、 β-エチレン性不飽和カルボン酸を単量体単位とする重 10 アセタール樹脂の本質的な課題として、熱安定性が高 合体とを含む樹脂組成物であって、ポリアセタール樹脂 100重量部に対して、有効量以上であって1重量部央 識の前記重合体を含むボリアセタール構能組成物。

【請求項4】 重合体が、α、β-エチレン件不飽和カ ルボン酸とオレフィンとの非重合体である請求項3定載 のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項5】 重合体が、エチレンー(メタ) アクリル 酸共重合体である請求項3記載のポリアセタール樹脂組 成物。

和カルボン酸単位の含有量が1~30重量%である請求 項3記載のポリアセタール樹脂組成物。

【請求項7】 箪合体におけるα、β-エチレン性不飽 和カルボン酸単位の含有量が2~25重量%である請求

【請求項8】 さらに、酸化防止剤、アルカリ又はアル カリ土類金属化合物及び安定剤から選択された少なくと も一種を含む路求項1又は3記載のポリアセタール湖路 組成物.

項3記載のポリアセタール樹脂組成物。

縮合体、メラミン又はその誘導体、グアナミン又はその 誘導体、及びクレアチニン又はその誘導体から選択され た少なくとも一種の密素含有化合物を含む請求項1、3 又は8記載のボリアセタール樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1又は3記載のポリアセタール 樹脂組成物で構成されたポリアセタール樹脂成形品。 【発明の詳細な説明】

focos1

【発明の属する技術分野】本発明は、ホルムアルデヒド タール樹脂組成物及び成形品に関する。

[0002]

【従来の技術】ポリアセタール樹脂は、機械的性質、耐 疲労性、耐摩擦・摩耗性、耐薬品性及び成形性に優れて いるため、自動車部品、常気・電子機器部品、その他の 精密機械部品、建材・配管部材、生活・化粧用部品、医 用部品などの分野において広く利用されている。しかし ながら、用途の拡大、多様化に伴い、その品質に対する 要求はより高度化する傾向を示している。ポリアセター ル樹脂に要求される特性として、押出又は成形工程など 50 又は無機競塩などが使用されている。また、通常、酸化

の加工工程における機械的強度が低下しないこと、金型 への付着物 (モールドデポジット) が発生しないこと、 長期加熱条件下(ヒートエージング)における機械的物 性が低下しないこと、成形品のシルバーストリークやボ イドなどの成形不良が生じないことなどが挙げられる。 これらの現象の重要因子の1つに加熱時のポリマーの分 解が挙げられる。特に、ポリアセタール樹脂は、その化 学構造から本質的に、加熱酸化雰囲気下、酸性やアルカ リ性条件下では容易に分解されやすい。そのため、ボリ く、成型加工過程又は成形品からのホルムアルデヒドの 発生を抑制することが挙げられる。ホルムアルデヒドは 化学的に活性であり、酸化によりず酸となり耐熱性に悪 影響を及ぼしたり、電気・電子機器の部品などに用いる と、金属製接点部品が腐蝕したり有機化合物の付着によ り変色し、接点不良を生じる。さらにホルムアルデヒド 自体が、部品組立工程での作業環境や最終製品の使用周

【0003】化学的に活性な末端を安定化するため、ホ 【請求項6】 重合体におけるα、β-エチレン性不飽 20 モポリマーについては、重合体の末端をアセチル化など によりエステル化する方法、コポリマーについては、重 合時にトリオキサンと環状エーテル、環状ホルマールた どの隣接炭素結合を有するモノマーとを共重合した後、 不安定な末端部分を分解除去して不活性な安定末端とす る方法などが知られている。しかしながら、加熱時には ボリマーの主類部分での解型分解も起こり、その防止に は、上紅処理のみでは対処できず、実用的には酸化防止 剤及びその他の安定剤の添加が必須とされている。

辺の生活環境を汚染する。

【0004】しかし、これら安定剤を配合しても、ポリ 【請求項9】 さらに、尿素、モノNー銀換尿素、尿素 30 アセタール樹脂の分解を完全に抑制することは困難であ り、実際には組成物を調製するための押出や成形工程で の溶融加工の際、押出機や成形機のシリンダー内で熱や 酸素の作用を受け、主鎖の分解や充分に安定化されてい ない末端からホルムアルデヒドが発生し、押出成形加工 時に作業環境を悪化させる。また、長時間にわたり成形 を行なうと、金型に微粉状物、タール状物が付着し (モ ールドデポジット)、作業効率を低下させるとともに、 成形品の表面状態を低下させる最大要因の1つとなって いる。さらに、ポリマー分解により機械的強度の低下、 発生量が著しく抑制され、成形加工性に優れたポリアセ 40 樹脂の変色が生じる。このような点から、ポリアセター ル樹脂については、より効果的な安定化処方を求めて多 大な努力が続けられている。

> 【0005】ポリアセタール樹脂に添加される酸化防止 剤としては、立体障害を有するフェノール化合物(ヒン ダードフェノール)、立体障害を有するアミン化合物 (ヒンダードアミン) が知られており、その他の安定剂 として、メラミン誘導体、ポリアミド、ポリアクリルア ミドなどの特定の窒素含有化合物、アミジン化合物、ア ルカリ金属水酸化物やアルカリ土類金属水酸化物、有機

防止剤は他の安定化剤と組み合わせて用いられる。しか し、このような添加剤を用いても、ポリアセタール樹脂 に対して高い安定性を付与することは困難である。

[0006] 特別昭52-59646号公報には、ポリ アセタールコポリマーに酸化防止剤、アルキレンウレタ ン類、及び尿素を添加することにより、熱及び酸化雰囲 気に対する安定性を改善させ、着色を生じないポリアセ タール樹脂組成物が開示されている。しかし、酸化防止 剤及び尿素の添加だけでは、未だホルムアルデヒドの発 生を顕著に抑制することが困難である。

【0007】特開昭61-145245号公報には、ボ リアセタールの熱安定性を改良するため、アセタールボ リマーに、αーオレフィンとα、β-エチレン性不能和 カルボン酸との低分子量コポリマーのイオン性塩を少量 配合した成形用組成物が開示されている。また、組成物 中の前記コポリマーの含有量は、0、1~2、5重量% 程度であることが記載されている。

100081特闘服63-260949号公朝には、ポ リアセタール樹脂に、ヒンダードフェノール、ヒドロキ 成剤、帯離防止剤などを添加したポリアセタール成形用 組成物が開示されている。この文献では、前記添加剤に より、加熱老化中の黄変に対する耐性、機械的性質、加 工演性、紫外線に対する安定性、及び静電気の萎縮に対 する抵抗を向上させている。

【0009】特開昭59-204652号公報には、ボ リアセタールの剛性、曲げ強度、耐衝撃性、耐熱性、成 形性が改善され、層状に剥離しにくい、ポリアセタール 系樹脂 1 0 0 重量部に対して変性 α ーオレフィン系重合 体を1~200重量部の割合で含むポリアセタール系樹 30 脂組成物が開示されており、この変性α-オンフィン系 重合体がαーオレフィン成分単位を主成分として含有す る基剤(αーオレフィン系重合体)100重量部に対し て不飽和カルボン酸またはその誘導体成分単位を 0.0 1~10重量部合むグラフト共電合体であることが記載 されている。

【0010】しかし、これらの文献では、熱安定性、機 械的性質、成形加工性などは改善できるものの、ホルム アルデヒド発生を大幅に抑制することが困難である。 [0 0 1 1]

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的 は、ポリアセタール樹脂の熱安定性、特に成形加工時の 溶施安定性を改善できる樹脂組成物、及び樹脂組成物を 成形して得られた成形品を提供することにある。

【0012】本発明の他の目的は、少量の添加でホルム アルデヒドの生成を著しく抑制でき、作業環境を改善で きるポリアセタール樹脂組成物及び成形品を提供するこ とにある。

【0013】本発明のさらに他の目的は、過酷な条件下

の分解物などの付着、成形晶からの分解物の浸出や成形 品の熱劣化を抑制できるとともに成形品の品質を向上 し、成形性を改善できるポリアセタール樹脂組成物、及 び樹脂組成物を成形して得られた成形品を提供すること にある。

[0014]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の日 的を達成するため、ポリアセタール樹脂の安定剤に関し て探索検討を行なった結果、特定の化合物がポリアセタ 10 一ル樹脂の安定剤、特に加工時の安定剤として顕著な効 果を有することを見いだし、本発明を完成するに至っ

【0015】すなわち、本を用のポリアセタール樹脂組 成物は、ポリアセタール樹脂と、 p K a が 3. 6以上の カルボキシル基含有化合物とで構成されている。また、 本発明のポリアセタール樹脂組成物は、ポリアセタール 樹脂100重量部に対して、有効量以上であって1重量 部未満の α、β -- エチレン性不飽和カルボン酸を単量体 単位とする重合体を含む。前記重合体は、α、β-エチ シカルボン酸の金属塩、滑剤、窒素含有熱安定剤、核形 20 レン性不飽和カルボン酸とオレフィンとの具重合体など であってもよい。前記樹脂組成物は、さらに酸化防止 剤、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、安定剤、窒 素含有化合物などを含んでもよい。

> 【0016】本発明には、前記ポリアセタール樹脂組成 物で構成されたポリアセタール樹脂成形品も含まれる。 【0017】なお、本明細書において、nKaとは、2 5℃の水溶液中における酸解離定数の逆数の対数値であ り、多段解離の場合、第1段の解離定数(すなわちpK a:) として使用する。

[0018]

【発明の実施の形態】ポリアセタール樹脂とは、オキシ メチレン基 (~ CH₂ O~) を主たる構成単位とする高 分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー (例え ば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成 (株) 製、商品名「テナック4010」など)、オキシ メチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリア セタールコポリマー(例えば、ポリプラスチックス

(株) 製、商品名「ジュラコン」など) が含まれる。コ ポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2~6 40 程度(好ましくは炭素数2~4程度)のオキシアルキレ ン単位(例えば、オキシエチレン基 (- CH2 CH2 O 一)、オキシプコピレン基、オキシテトラメチレン基な ど) が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例 えば、ポリアセタール樹脂全体に対して、0.01~2 0モル%、好ましくは0.03~10モル% (例えば、 0.05~5モル%)、さらに好ましくは0.1~5モ ル%程度の節囲から選択できる。

【0019】 ポリアセタールコポリマーは、二成分で構 成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマー であってもホルムアルデヒドの生成を抑制して、金型へ 50 などであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ラ ンダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフト コポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール 樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋 構造を有していてもよい。さらに、ボリアセタール樹脂 の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン 酸又はそれらの無水物とのエステル化などにより安定化 してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度 も特に制限はなく、溶融成形可能であればよい。

【0020】前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホル ムアルデヒド、バラホルムアルデヒド、アセトアルデヒ 10 えば、アセチル基などのC: (アシル基)、アルコキシ ドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサ イド、プロビレンオキサイド、1、3-ジオキソラン、 ジエチレングリコールホルマール、1,4-プタンジオ ールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを 重合することにより製造できる。

【0021】本発明の特色は、第1の態様において、p Kaが3、6以上のカルボキシル基含有化合物を添加す ることにより、ポリアセタール樹脂の加工安定性を著し く向上させ、ホルムアルデヒドの発生を著しく抑制する 点にある。 【0022】前記カルボキシル基含有化合物としては、

pKaが3.6以上である限り特に限定されず、遊離の

カルボキシル兆を有する種々の化合物、例えば、脂肪族

カルボン酸、脂環族カルボン酸、芳香族カルボン酸など が使用できる。好ましいカルボキシル基含有化合物のp Kaは3, 8以上、特に3, 9以上である。 【0023】脂肪族カルボン酸としては、炭素数3以上 の飽和又は不飽和脂肪族モノ又はジカルボン酸、例え ば、飽和モノカルボン酸[吉草酸、カプロン酸、カプリ チン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノ セリン酸、セロチン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラク セロン酸、ゲーダ酸などのC+++・飽和モノカルボン酸 (好ましくはC, ,, 飽和モノカルボン酸など) など]. 不飽和モノカルボン酸 [アクリル酸などのプロペン酸、 ビニル耐酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン 酷などのプテン酸、プロビリデン醛酸 (エタクリル 酸)、エチリデンプロビオン酸、アリル酢酸などのペン テン酸、ヒドロソルビン酸、イソヒドロソルビン酸など のヘキセン酸、オクテン酸、ペラルゴン酸、デセン酸、 リンデル酸、バルミトオレイン酸、オレイン酸、エライ ジン酸、リノール酸、リノレン酸、タリリン酸、アラキ ドン酸、エルカ酸、セトレイン酸などのC、、xxカルボン 酸(好ましくはC) こ。カルボン酸など) など]、飽和ジ カルボン酸[コハク酸、グルタル酸、アジビン酸、ビメ リン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウン デカン二酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、タブシ ア酸、オクタデカン二酸などのC++20アルカン二酸(好

ましくはC...,アルカン ".酸など) など] 又はその酸無

酸、オクテン二酸、デセン二酸、ウンデセン二酸、ドデ セン二酸、テトラデセン二酸、ヘキサデセン二酸、オク タデセン二酸などのC...アルケン二酸(好ましくはC ,...。アルケン二酸など)など]又はその無水物などが何 示できる。また、トリカルボン酸やテトラカルボン酸な どの多価カルボン酸又はその酸無水物(一部結合したも のも含む) なども使用できる。また、前記脂肪族カルボ ン酸は、ヒドロキシル基、アルキル基(例えば、メチル 基、エチル基などのC.、アルキル基)、アシル基(例 基(例えば、メトキシ基、エトキシ基などのC、アル コキシ基)、ハロゲン(塩素、臭素など)などの置換基 を有してもよい。

【0024】脂環族カルボン酸としては、飽和又は不飽 和脂環族モノ又はジカルボン酸などが使用できる。飽和 脂糜族カルボン酸には、シクロブタンカルボン酸、シク ロペンタンカルボン酸。シクロヘキサンカルボン酸。シ クロヘブタンカルボン酸、シクロオクタンカルボン酸、 シクロノナンカルボン酸、シクロデカンカルボン酸、シ 20 クロウンデカンカルボン酸、シクロドデカンカルボン酸 などのC、、、シクロアルカンーモノカルボン酸(好主し くはC₍₋₁。シクロアルカンーモノカルボン酸など)、こ れらのシクロアルカンモノカルボン酸に対応するC...。 シクロアルカンージカルボン酸(好ましくはC、こうシク ロアルカンージカルボン酸など)又はその酸無水物など が含まれる。不飽和脂環族カルボン酸には、シクロペン テンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸、シクロヘ プテンカルボン酸、シクロオクテンカルポン酸などのC 3-10シクロアルケンーカルボン酸(好ましくはじょ10シ ル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミ 30 クロアルケンーカルボン酸など)、これらのシクロアル ケンカルボン酸に対応するC、、。シクロアルケンージカ ルボン酸(好ましくはC。:2シクロアルケンージョルボ ン酸など) 又はその酸無水物などが含まれる。前記モノ 又はジカルボン酸に限らず、シクロアルカントリカルボ ン酸やシクコアルカンテトラカルボン酸、シクロアルケ ンカルボン酸やシクロアルケンジカルボン酸などの脂環 族カルボン能などを用いてもよい。

【0025】芳香族カルボン酸としては、芳香族モノ又 はジカルボン酸などが使用できる。芳香族モノカルボン 40 酸としては、安息香酸、ナフトエ酸(2ーナフトエ酸な ど)、ビフェニルカルボン酸、アントラセンカルボン酸 などのC, :。アリールーカルボン酸 (好ましくはC.... アリールーカルボン酸)、フェニル酢酸などのC::::ア ラルキルカルボン酸などが例示でき、芳香槟ジカルボン 酸としては、ベンゼンジカルボン酸、ピフェニルジカル ボン酸、ナフタンンジカルボン酸(ナフタル酸など)、 アントラセンジカルボン酸(1,2-、1,5-、2, 3-又は2、6-アントラセンジカルボン酸など) など のC*・1。アリールージカルボン酸(好主しくはC*):2ア 水物、不飽和ジカルボン酸[ペンテン二酸、ヘキセン二 50 リールージカルボン酸)又はその無水物が偲示できる。

また、芳香族トリカルボン酸又は芳香族テトラカルボン 酸などの芳香族多価カルボン酸を用いてもよい。

【0026】 脂漿族カルボン酸や芳香族カルボン酸類 は、窒素原子、酸素原子及びイオウ原子から選択された ヘテロ原子を有する複素環式カルボン酸類であってもよ

【0027】カルボキシル基含有化合物は、ヒドロキシ ル基、アルキル基、アシル基、アルコキシ基、ハロゲン 原子などの置換基を有してもよい。

【0028】 本発明のポリアセタール樹脂組成物におい 10 「例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリ て、前記カルボキシル基含有化合物の割合は、ポリアセ タール樹脂100重量部に対して、有効量以上2重量部 以下 (例えば、0、0001~2重量部) 、好ましくは 0.0001~1.5重量部、さらに好ましくは0.0 01~1重量部程度である。特に有効量以上であって1 重量部未満程度の微量であっても、ホルムアルデヒドの 発生を大幅に抑制することができる。カルボキシル基含 有化合物の割合が、2重量部を超えるとポリアセタール 樹脂本来の性質が損なわれる虞がある。また、0.00 01重量部未満ではホルムアルデヒドの発生を効果的に 20 抑制できない。

【0029】前記脂肪族、脂漿族、芳香族多価カルボン 酸類は、ジカルボン酸モノエステル(例えば、マレイン 酸モノエチル、フマル酸モノメチル、フマル酸モノエチ ルなど)、トリカルボン酸モノ又はジエステル、テトラ カルボン酸モノー、ジ又はトリエステルなどとして、カ ルボキシル基を少なくとも1つ有する形態でも使用でき

【0030】好ましいカルボン酸は、脂肪族モノ又はジ カルボン酸「(メタ) アクリル酸、エタクリル酸、クロ 30 トン酸などの不飽和脂肪族C, ,モノカルボン酸;不飽 和脂肪族C。。ジカルボン酸:コハク酸、グルタル酸、 アジピン酸、ピメリン酸などの飽和脂肪族C、1。ジカル ボン酸]、芳香族モノカルボン酸[安息香酸又はその器 換誘導体(例えば、o-, m-及びp-メトキシ安息音 酸など)]である。

【0031】前記脂肪族、脂漿族、芳香族カルボン酸類 は、一種又は二種以上組み合わせて使用できる。 【0032】また、本発明の他の態様において、ポリア

セタール樹脂組成物は、ポリアセタール樹脂と、重合性 40 不飽和結合を有するカルボン酸類などを単量体単位とし て含む重合体とで構成してもよい。

【0033】重合性不飽和結合を有するカルボン酸に は、前記例示の不飽和カルボン酸などが使用でき、α. β-エチレン性不能和力ルボン酸を用いるのが好まし く、特に、(メタ) アクリル酸、エタクリル酸などの重 合性不飽和モノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、 フマル酸などの重合性不飽和多価カルボン酸又はその酸 無水物、及び多価カルボン酸 (例えばジカルボン酸) の モノエステル (マレイン酸モノエチル、フマル酸モノメ 50 が含まれる。

チル、フマル酸モノエチルなど) などが好適に使用され る。このような不飽和カルボン酸は、単独で使用してホ モポリマーを構成してもよく、二種以上を組み合わせて コポリマーを構成してもよい。

【0034】前記重合体は、電合性不飽和カルボン酸 (α, β-エチレン性不飽和カルボン酸) と共重合性単 量体との共重合体であってもよい。 共重合性単量体に は、オレフィン (エチレン、プロピレン、ブテンなどの α-C:.::オレフィン)、(メタ) アクリル酸エステル ル酸エチル、(メタ) アクリル酸プチルなどのアルキル エステル (特に、C_{1-:}。アルキルエステルなど) な 2]、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジメチルなどのジ カルボン酸ジC:--*アルキルエステルなどが含まれ、重 合性不飽和カルボン酸と多元共重合体を構成してもよ い。カルボキシル基を有する重合体には、ポリオレフィ ン(例えば、ポリエチレン、ポリプロビレン、エチレン プロピレン共重合体など)に重合性不飽和カルボン酸 がグラフトした酸変性ポリオレフィンも含まれる。

【0035】好ましい共取合体としては、エチレンー (メタ) アクリル酸共重合体、プロピレンー (メタ) ア クリル酸共重合体、エチレンープロピレンー(メタ)ア クリル酸共重合体などが例示できる。特にエチレンー (メタ) アクリル酸共重合体が好ましい。

【0036】このようなオレフィンーα、βーエチレン 性不飽和カルボン酸の共重合体は、例えば、ACLYN (アライド・シグナル社製)、ニュクレル(三井デュポ ンポリケミカル社製)などとして市販されている。

【0037】カルボキシル基含有共電合体において、重 合件不飽和カルボン酸 (a. R-エチレン性不飽和カル ボン酸)単位の含有量(変性率)は、特に限定されない が、例えば、1~30重量%、好ましくは2~25重量 %、さらに好ましくは3~20重量%程度の範囲から選 択できる。

【0038】カルボキシル基含有重合体を用いる場合、 ポリアセタール樹脂100重量部に対して、 宣合体の割 合は、有効量以上であって1重量部未満(例えば、0. 0001~0. 5重量部、好ましくは0. 001~0. 1重量部)、特に0.0001~0.05重量部(例え ば0.001~0.05重量部) 程度であってもホルム アルデヒド発生を有効に抑制できる。また、カルボキシ ル基含有電合体は、pKa3.6以上の化合物と併用し てもよい。

【0039】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、さ ちに、酸化防止剤、アルカリ又はアルカリ土類金属化合 物及び安定剤などを含んでもよい。

【0040】酸化防止剤には、例えば、フェノール系 (ヒンダードフェノール類など)、アミン系、リン系、 イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤など

【0041】フェノール系酸化防止剤には、ヒンダード フェノール類、例えば、2、2' -メチレンピス (4-メチルー5-1-ブチルフェノール) . 4. 4' -メチ レンビス (2, 6-ジ-1-プチルフェノール)、4.4' ープチリデンビス (3-メチルー6- : ープチルフ エノール)、2,6-ジー1-ブチルーロークレゾー ル、1、3、5ートリメチルー2、4、6ートリス (3. 5-ジー1ープチルー1-ヒドロキシベンジル) ベンゼン、1、6-ヘキサンジオールービス「3-(3, 5-ジーェープチルー4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス [3-(3,5-ジーェープチルー4-ヒドロキシフェ ニル) プロピオネート]、トリエチレングリコールービ ス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキ シフェニル) プロピオネート]、n-オクタデシルー3 - (4'、5' -ジー・レープチルフェノール) プロビオ ネート、n-オクタデシル-3-(4'~ヒドロキシー 3', 5' -ジー t -ブチルフェノール) プロピオネー ト、ステアリルー2-(3.5-ジーt-プチルー4-ヒドロキシフェノール)プロビオネート、ジステアリル 20 フェニル)ホスファイトなどが含まれる。 -3.5ージー1ープチルー4ーヒドロキシベンジルホ スホネート、2-tープチル-6-(3-tープチル-5-メチル-2~とドロキシベンジル) -4-メチルフ エニルアクリレート、N. N' - ヘキサメチレンビス (3. 5ージー1ープチルー4ーヒドロキシーヒドロシ ンナマミド)、3,9-ビス(2-[3-(3-t-ブ チルー4ーヒドロキシー5ーメチルフェニル) プロピオ ニルオキシ] −1, 1−ジメチルエチル| −2, 4. 8. 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、 ノール)、1、1、3-トリス(2-メチル-4-ヒド

【0042】アミン系酸化防止剤には、ヒンダードアミ ン類、例えば、4-メトキシ-2、2、6、6-テトラ メチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシー2、2、 6, 6-テトラメチルピベリジン、4-フェノキシー 2, 2, 6, 6-テトラメチルピベリジン、ピスー (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) オ ギサレート、ビスー (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー 40 トリオキシC: アルキレンジオールービス [3-4-ピペリジル) マロネート、ビス- (2, 2, 6, 6 ーテトラメチルー4ーピペリジル) アジベート、ビスー (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピベリジル) セ バケート、ビスー (1, , 2, 2, 6, 6-ベンタメチ ルー4ービベリジル) セパケート、ビス (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル)テレフタレート 1、2-ビス(2.2.6.6-テトラメチル-4-ビ ペリジルオキシ) エタン、フェニルー1ーナフチルアミ - ン、フェニルー2-ナフチルアミン、N、N' -ジフェ ニルー1、4-フェニレンジアミン、N-フェニルー

ロキシー5-t-プチルフェノール) ブタンなどが含ま

れる。

N' -シクロヘキシルー1. 4-フェニレンジアミンな どが含まれる。

【0043】リン系酸化防止剤には、例えば、トリイソ デシルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリ スノニルフェニルホスファイト ジフィニルイソデシル ホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト. 2. 2-メチレンビス (4. 6-ジ-t-ブチルフェニ ル) オクチルホスファイト、4、4' -プテリデンビス (3-メチルー6-t-プチルフェニル) ジトリデシル 10 ホスファイト、トリス (2. 4ージー1ープチルフェニ ル) ホスファイト、トリス (2-1-ブチルーィーメチ ルフェニル) ホスファイト、トリス (2.4 ジー1-アミルフェニル) ホスファイト、トリス (2-tーブチ ルフェニル) ホスファイト、ビス (2-t-ブテルフェ ニル) フェニルホスファイト、トリス [2- (1、1-ジメチルプロピル) - フェニル] ホスファイト、トリス 「2、4-(1、1-ジメチルプロビル) -フェニル] ホスファイト、トリス (2-シクロヘキシルフェニル) ホスファイト、トリス (2-t-ブチル-4-フェニル

【0044】ヒドロキノン薬酸化防止剤には、例えば、 5-ジーtープチルヒドロキノンなどが含まれ、キ ノリン系酸化防止剤には、例えば、6-エトキシー2, 2、4-トリメチル-1、2-ジヒドロキノリンなどが 含まれ、イオウ系酸化助止剤には、例えば、ジラウリル チオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネ ートなどが含まれる。

【0045】これらの酸化防止剤は一種又は二種以上併 用することができる。

4. 4' ーチオビス (3 - メチルー 6 - t - ブチルフェ 30 【0 0 4 6】好ましい酸化防止剤には、フェノール系酸 化防止剤(特に、ヒンダードフェノール類)などが含ま れる。ヒンダードフェノール類の中でも、特に、例え ば、1.6-ヘキサンジオールービス[3-(3.5-ジー tープチルー4ーヒドロキシフェニル) プロピオネ ート] などのC:.;。アルキレンジオールービス [3-(3,5-ジー分岐Co-eアルキルー4~ヒドロキシフ エニル) プロピオネート】: 例えば トリエチレングリ コールーピス [3-(3-t-プチル-5-メチル-4 -ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのジ又は (3, 5-ジー分岐C, アルキル-4-ヒドロキシフ エニル)プロピオネート];例えば、グリセリントリス

「3-(3,5-ジーt-ブチル-4-ヒドロキシフェ ニル) プロビオネート] などのC: 、アルキレントリオ ールーピス [3- (3, 5-ジー分岐C_{3・6}アルキルー. 4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] : 例えば、 ベンタエリスリトールテトラキス「3~(3.5~ジ~ t-プチルー4-ヒドロキシフェニル) プロピオネー ト]などのC。、アルキレンテトラオールテトラキス 50 [3-(3,5-ジー分岐C2、アルキル-4-ヒドロ

キシフェニル) プロビオネート] などが好ましい。 【0047】これらの酸化防止剤は単独で又は二種以上 使用できる。酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリアセ タール樹脂100重量部に対して、O. 01~5重量 部、好ましくは0.05~2.5重量部、特に0.1~ 1 重量部程度の節囲から選択できる。

【0048】アルカリ又はアルカリ土類金属化合物とし ては、脂肪炭カルボン酸(例えば、酢酸、プロピオン 酸、コハク酸、アジビン酸など)、芳香族カルボン酸 (例えば、安息香酸、フタル酸、フェニル酢酸など)、 一塩基、二塩基又は三塩基オキシカルボン酸(例えば、 乳酸、マンデル酸、リンゴ酸、クエン酸など) などのC :: 10カルボン酸のナトリウム、カルシウム、マグネシウ ム金属塩; CaO、MgOなどの金属酸化物; Ca(O H)」、Mg (OH)」などの金属水酸化物; CaC O:、MgCO:などの金属炭酸塩などが例示できる。 【0049】前記アルカリ又はアルカリ土類金属化合物 は、単独又は二種以上を組合せて使用でき、その割合 は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.0 01~10重量部、佐ましくは0,001~5重量部 (特に0.001~2重量部)程度の範囲から選択でき

【0050】安定剤としては、特に加工安定剤や耐燥 (光) 安定剤などが挙げられる。

【0051】加工安定剤としては、ポリアルキレングリ コール、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド及び脂肪酸金属 塩などから選択された少なくとも一種が使用できる。 【0052】前記ポリアルキレングリコールには、アル キレングリコール(例えば、エチレングリコール、プロ ピレングリコール、テトラメチレングリコールなどのC 30 :、アルキレングリコール(好ましくはC・、アルキレン グリコール) など) の単独重合体、共重合体、及びそれ らからの誘導体などが含まれる。具体例としては、ポリ エチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ テトラメチレングリコールなどのポリC。、。アルキレン グリコール (好ましくはポリC)--(アルキレングリコー ル)、ポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共電 合体(ランダム又はプロック共重合体など)、ポリオキ シエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、 ポリオキシエテレンポリオキシブロビレンモノブチルエ 40 えば、2~300)程度であり、平均重合度16以上 ーテルなどの共重合体類が挙げられる。好ましいポリア ルキレングリコールは、オキシエチレン単位を有する重 合体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシエ チレンボリオキシプロピレン共重合体及びそれらの誘導 体などである。また、前記ポリアルキレングリコール は、数平均分子量が1×10°~1×10°(例えば、1 ×10²~5×10⁴)、好ましくは2×10²~1×1 0'(例えば、2×10'~5×10') 程度である。 【0053】脂肪酸エステルとしては、その構造は特に 制限されず、直鎖状又は分岐状胎肪酸エステルのいずれ 50 よい。脂肪酸エステルの例としては、エチレングリコー

も使用でき、前記エステルを構成する脂肪酸は、物和脂 防酸であってもよく、不飽和脂肪酸であってもよい。ま た、一部の水楽原子がヒドロキシル基などの置換基で置 換されたものも使用できる。脂肪酸エステルを構成する 脂肪酸としては、前記例示の脂肪酸のうち、炭素数10 以上の1 価又は2 価の脂肪酸、例えば、1 価の飽和脂肪 酸「カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、ペンタデ シル酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベ ヘン酸、モンタン酸などのC1, 1, 2, 1, 飽和脂肪酸 (好まし 10 くはC:。 :。飽和脂肪酸) など]、炭素数10以上の1 価の不飽和脂肪酸『オレイン酸、リノール酸、リノレン 酸、アラキドン酸、エルカ酸などのCistal 不飽和脂肪 酸(好ましくはC..., 飽和脂肪酸)など]、炭素数1 0以上の二偏の脂肪酸(二塩基性脂肪酸) [セバシン 酸、ドデカン二酸、テトラデカン二酸、タプシア酸など の二価のC:。.,。飽和脂肪酸(好ましくは二価のC:;::) 飽和脂肪酸)、デセン二酸、ドデセン二酸などの二価の C:。3.不飽和脂肪酸(好ましくは二価のC:。:。不飽和 脂肪酸)など]が例示できる。これらの脂肪酸は一種又 20 は二種以上組合せて使用できる。前契脂肪酸には、1つ 又は複数のヒドロキシル基を分子内に有する脂肪酸も含 まれる。

12

【0054】また、脂肪酸エステルを構成するアルコー ルは、その種類は特に制限されないが、多価アルコール が好ましい。前記多価アルコールとしては、炭素数が2 ~8程度、好ましくは2~6程度の多価アルコール又は その重合体、例えば、アルキレングリコール(例えば、 エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロビレ ングリコールなどのC,。アルキレングリコール (好ま しくはC: «アルキレングリコール) など) などのジオ 一ル類、グリセリン、トリメチョールプロパン又はこれ らの誘導体などのトリオール類、ベンタエリスリトー ル、ソルビタン又はこれらの誘導体などのテトラオール 類、及びこれらの多価アルコール類の単独又は共重合体 (例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレング リコールなどのポリオキシアルキレングリコールの単独 又は共重合体、ボリグリセリンなど) などが例示でき る。前記ポリアルキレングリコールの平均重合度は2以 上(例えば、2~500)、好ましくは2~400 (例 (例えば、20~200程度) が好ましく、このような ポリアルキレングリコールは、炭素数12以上の脂肪酸 とのエステルとして好適に使用される。好ましい多価ア ルコールは、平均重合度が2以上のポリアルキレングリ コールである。これらの多価アルコールは一種又は二種 以上組合せて使用できる。

【0055】脂肪酸エステルは、前記脂肪酸と前記アル コールとで構成され、モノエステル、ジエステル、トリ エステルなど1又は複数のエステル結合を有していても

ルジステアリン酸エステル、グリセリンモノステアリン 酸ユステル、グリセリントリパルミチン酸エステル、ボ リグリセリントリステアリン酸エステル、トリメチロー ルプロバンモノバルミチン酸エステル、ペンタエリスリ トールモノウンデシル酸エステル、ソルビタンモノステ アリン酸エステル、ポリアルキレングリコール (ポリエ チレングリコール、ポリプロピレングリコールなど)の モノラウレート、モノパルミテート、モノステアレー ト、ジラウレート、ジパルミテート、ジステアレート、 ートなどが挙げられる。脂肪酸と多価アルコールから構 成された脂肪酸エステルにおいて、多価アルコール由来 の少なくとも1つの遊離のヒドロキシル基を有するも の、すなわちヒドロキシル基がエステル化されずにエス テル中に残存しているものが特に好ましい。

【0056】 脂肪酸アミドとしては、前記脂肪酸エステ ルの項で倒示した1価又は2価の時間終とアミン類(平 ノアミン、ジアミン、ポリアミン類など) との酸アミド (モノアミド、ビスアミドなど) が使用できる。モノア アミド、ミリスチン酸アミド、パルミチン酸アミド、ス テアリン酸アミド、アラキン酸アミド、ベヘン酸アミド などの飲和脂肪酸の第1級酸アミド、オレイン酸アミド などの不飽和脂肪酸の第1級酸アミド、ステアリルステ アリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミドなどの飽 和及び/又は不飽和脂肪酸とモノアミンとの第2級酸ア ミドなどが例示できる。好ましい脂肪酸アミドはビスア ミドである。前記ピスアミドには、C.。アルキレンジ アミン (特に、C:::アルキレンジアミン) と前記版防 エチレンジアミン〜ジステアリン酸アミド、ヘキサメチ レンジアミンージステアリン酸アミド、エチレンジアミ ンージオレイン酸アミド、エチレンジアミンージエルカ 酸アミドなどが挙げられ、さらにエチレンジアミンー (ステアリン酸アミド) オレイン酸アミドなどのアルキ

レンジアミンのアミン部位に異なるアシル基が結合した 構造を有するビスアミドなども使用できる。前記酸アミ ドにおいて、能アミドを構成する脂肪酸は飽和脂肪酸で あるのが好ましい。

10以上の脂肪酸と金属との塩が使用できる。前記金属 は、1~4価(特に1~2価)の価数を有するものが好 ましく、通常、アルカリ土類金属 (Mg, Caなど) 塩 を使用するのが好ましい。 脂肪酸金属塩の倒としては、 ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、 ステアリン酸亜鉛、12-ヒドロキシステアリン酸カル シウムなどが挙げられる。

【0058】前記加工安定領は、一種又は二種以上組合

14 セタール樹脂100重量部に対して、0.01~10重 最部、好ましくは0,03~5重量部(例えば、0,0 5~3重量部)程度、特に0.05~2重量部程度であ

【0060】翻候(光)安定剤としては、(a)ベンソ トリアゾール系化合物、(b) ペンゾフェノン系化合 物、(c) 芳香族ベンゾエート系化合物、(d) シアノ アクリレート系化合物、(e)シュウ酸アニリド系化合 物。(f) ヒンダードアミン系化合物などが側示でき ジベヘネート、ジモンタネート、ジオレート、ジリノレ 10 る。例えば、(a) ベンソトリアゾール系化合物として は、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- (2' -ヒドロキシー3'、 5' ージー1ープチルフェニル) ベンゾトリアソール、 2- (3. 5-ジーエーアミルー2-ヒドロキシフェニ ル) ベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシー 3', 5' ージーイソアミルフェニル) ベンソトリアソ ール、2- [2-ヒドロキシ-3、5-ビス (α、α-ジメチルベンジル)フェニル ベンゾトリアゾール、2 - (2' -ヒドロキシ-4' -オクトキシフェニル) べ ミドとしては、例えば、カプリン酸アミド、ラウリン酸 20 ングトリアゾールなどのヒドロキシル舞舎有ベングトリ アゾール類、(b) ベンゾフェノン系化合物としては、 2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ -4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンソフェノン、2-ヒドロキシー4ードデ シルオキシベンソフェノン、2,2'ージヒドロキシー 4-メトキシベンゾフェノン、2、2' -ジヒドロキシ -4,4' -ジメトキシベンゾフェノン、2 --ヒドロキ シー4-メトキシー5-スルホベンゾフェノン、2-ヒ ドロキシー4ーオキシベンジルベンゾフェノンなどのヒ 酸とのビスアミドなどが含まれ、その具体例としては、 30 ドロキシル基含有ベンゾフェノン類、(c) 芳香族ベン ゾエート系化合物としては、p-t-ブチルフェニルサ リシレート、pーオクチルフェニルサリシレートなどの アルキルフェニルサリシレート類。(d)シアノアクリ レート系化合物としては、2-エチルヘキシル-2-シ アノー3、3ージフェニルアクリレート、エチルー2-シアノー3、3ージフェニルアクリレートなどのシアノ 基含有ジフェニルアクリレート類。(e)シュウ酸アニ リド系化合物としては、N- (2-エチルフェニル) -【0057】脂肪酸金属塩としては、前記例示の炭素数 40 ウ酸ジアミド、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシーフェニル) シュウ酸ジアミドなどの室 楽原子上に置換されていてもよいフェニル基などを有す るシュウ酸ジアミド類、(f)ヒンダードアミン系化含 物としては、立体職実性基を有するピペリジン誘導体 (4-アセトキシー2、2、6、6-テトラメチルビベ リジン、4-ステアロイルオキシー2、2、6、6・テ トラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシー2、 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシー 2、2、6、6 - テトラメチルピペリジン、4 - ベンゾ 【0059】前記のような加工安定剤の割合は、ポリア 50 イルオキシー2.2.6.6ーテトラメチルピペリジ

ン、4-シクロヘキシルオキシ-2,2,6,6-テト ラメチルビベリジン、4-フェノキシー2、2、6、6 ーテトラメチルピペリジン、4ーベンジルオキシー2, 2、6、6 テトラメチルピペリジン、4 - (フェニル カルバモイルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチル ピペリジン、ピス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー4 ピペリジル)オギザレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4ーピペリジル)マコネート、ピス (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピペリジル) ア ジベート、ビス (2, 2, 6, 6-テトラメチルー4- 10 ピペリジル) セパケート、ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4ーピペリジル) セパケート、ビス (2, 2, 6, 6ーテトラメチルー4ーピベリジル)テ レフタレート、1, 2ーピス (2, 2, 6, 6ーテトラ メチルー4ーピペリジルオキシ) エタン、ビス (2. 2、6、6-テトラメチルー4-ビベリジル) ヘキサメ チレンー1、6-ジカルバメート、ビス(1-メチルー 2. 2. 6. 6 - テトラメチル-4 - ピペリジル) アジ ペート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピベリジル) ベンゼンー1. 3. 5-トリカルボキシレ 20 ートなどの2、2、6、6 - テトラメチルピペリジン 額)、又は高分子素のピペリジン経済体重縮合物(コハ ク酸ジメチル-1-(2-ヒドロキシエチル)-4-ヒ ドロキシー2、2、6、6 ーテトラメチルピペリジン重 縮合物など) などが例示できる。

【0061】上記のような再続(労)安定制は、単独で 用いてもよいが、1種双は2種以上を組み合わせて使用 するのが算ましく、(a)ベンプトリアゾール系化合物、(b)ベンブロェノン系化合物、(c)労務級ペン ゾエート化合物、(d)シアノアクリレート系化合物の 及び/双は(c)シュウ酸アニリド系化合物の耐候 (浴)安定別と、(f)ヒンダードアミン系化合物との 作用が終ましい。

【0062】耐候(光)安定剤を添加することにより、 ホルムアルデヒド発生の動制に加えて、ポリアセタール 樹脂に耐候(光)性と付与することができ、熱安定性だ けでなく、光などに対する安定性を向上させることができる。

【0063】耐鉄(光)安定剂の添加低は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量添に対して0.01~5 連 40 量能(例えば、0.01~3重量筋)、好ましくは0.0~1~2重量筋(例えば、0.1~2重量筋(例えば、0.1~1.5重量筋)を収入する。

【0064】前記騰化防止弾、アルカリ又はアルカリ土 類金属化合物及び対定網は、それぞれ単独で用いてもよ く、必要に応じて二種以上を組み合わせて使用してもよ い

[0065] 未発明のポリアセタール構画財政制た。さ りNーC・・・アリール電源探測 などのモノNー見化水 らに落実育存化合物を含んでいてもよい。 窒素含存化合 物がには、低分子化合物で浴分子化合物(②素含合料器) 50 では、例えば、展来と、ホルムアルケビド、アセトアル

が含まれる。窒素含有低分子化合物としては、例えば、 モノエタノールアミン、ジエタノールアミンなどの暗断 族アミン、芳香族アミン類 (oートルイジン、pートル イジン、p-フェニレンジアミンなどの芳香族第2級ア ミン又は第3級アミン)、アミド化合物(マロンアミ ド、イソフタル酸ジアミドなどの多価カルボン酸アミ ド、p-アミノベンズアミドなど)、尿蒸又はその誘導 体 (尿素、Nーメチル尿素などのモノNー関換尿素、ア ルデヒドとの総合体など)、ヒドラジン又はその誘導体 (ヒドラジン、ヒドラソン、多価カルボン酸とドラジド などのヒドラジドなど)、アミジン誘導体[ポリアミノ トリアジン類(グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾ グアナミンなどのグアナミン類又はそれらの誘導体、メ ラミン又はその誘導体)、グアニジン又はその誘導体 (クレアチニン又はその誘導体など)]、ウラシル又は その誘導体(ウラシル、ウリジンなど)、シトシン又は その誘導体(シトシン、シチジンなど) などが例示でき

16

【0066】また、窒素含有樹脂としては、例えば、ホ ルムアルグドドとの反応により生成するア・ノ樹脂(グ アナミン樹脂、メラミン樹脂、グアニジン帳師などの総 合樹脂、フェノールーメラミン樹脂、ベンゾグアナミン ルメラミン樹脂、多香族アミン・ホルムアルデヒド 樹脂(アニリン樹脂など)、ボリアミド樹脂(例えど、 サイロン3、サイロン6、サイロン66、サイロン1 1、サイロン12、サイロン66、サイロン1 1、サイロン610・17・ロン66、サイロン4 一2、サイロン66・10、サイロン60・サイロン4 一1、サイロン66・10、サイロン60・サイロン4 一2、サイロン66・60・10などの甲執又は共族 合ポリアミド、メチロール基やアルコキシメチル基を含 「おしたメディートを発し、ボリアミノ・デオエ デなの接触ボリアミトなど)、ボリエステルアンド、ボリ アミルとが投稿できる。

【0067】好ましい窒素含有化合物には、尿素又はその誘導体、アミジン誘導体などが含まれる。

デヒド、イソプチルアルデヒドなどのアルデヒド類との 環状又は非環状総合体などが挙げられる。 【0069】これらの尿素縮合体としては、複数の尿素 単位(又は尿素残基)を有する多量体(例えば、尿素の

二量体 (例えば、ビウレット、ビウレアなど)) 尿素

とイソプチルアルデヒドとの非環状総合体(例えば、イ

ソブチリデンジウレアなど)、尿素とアセトアルデヒド との総合体「例えば、2-オキソー4-メチルー6-ウ レイドヘキサハイドロピリミジン (クロチリデンジウレ ア)など]、尿薬とホルムアルデヒドとの非環状総合体 10 (例えば、ユリアホルム、ホルム容素など)、 及び尿素 樹脂 (尿素ーホルムアルデヒド樹脂) などが例示でき る。尿素とホルムアルデヒドとの非素状緒合体におい て、1又は複数の尿素単位が縮合していてもよく、n個 のメチレン鎖を介して (n+1) 側の尿素単位 (nは1 以上の整数) が総合していてもよい。 尿素誘導体は単独 で又は二種以上組み合わせて使用できる。また、尿漆樹 脂は、40~100℃ (特に50~80℃) 程度の温水 に可溶であってもよく、不溶であってもよい。尿素樹脂 は、少なくとも尿素、チオ尿素と、必要に応じて共縮合 20 どの各種の置換基が震換した置換アラントイン誘導体 成分(フェノール化合物、メラミン、グアナミン類な ど)と、ホルムアルデヒドとの反応により得ることがで き、ホルムアルデヒドとの初期縮合物であってもよい。 また、メチロール基を省するメチロール尿素樹脂であっ てもよく、少なくとも一部のメチロール基が、アルコー ル鎖 (例えば、メタノール、エタノール、プロバノー ル、イソプロパノール、プタノールなど) でエーテル化 されたアルコキシメチル尿素樹脂であってもよい。尿素 樹脂は水溶性尿素樹脂であってもよいが、水不溶性尿素 樹脂であるのが経すしい 【0070】好ましい尿素誘導体には、ウレイド誘導体 (例えば、モノウレイド及びジウレイド、又はそれらの 誘導体など)が含まれる。さらに、尿素誘導体には、非 環状ウレイド又は環状ウレイドが含まれる。 【0071】 非環状モノウレイドとしては、C2.6ジカ ルボン酸のウレイド酸[例えば、シュウ酸のウレイド酸 (オキサルル酸)、マロン酸のウレイド酸(マロヌル 酸) など] 又はこれらの誘導体(例えば、ウレイド酸の 酸アミド)、あるいはウレイド基を有するカルボン酸 基含有C: 。モノカルボン酸、ウレイドコハク酸(カル バミルアスパラギン酸) などのカルバミド基含有 C. 。 ジカルボン酸]、又はこれらのカルバミド基含有酸アミ

ド (アロファン酸アニリド、アロファン酸アミドなど)

及びカルバミド基含有エステル (アロファン酸エステル

など)などが例示できる。非環状ジウレイドとしては、

C: aカルボン酸のジウレイド「例えば、酢酸のジウレ

【0072】 環状モノウレイドとしては、尿素とアセト

イド (アラントイン酸) など] などが例示できる。

レアなど)、アラントイン、及びこれらの誘導体などが 発げられる。

【0073】 また、モノウレイド又はジウレイド、特に 環状ウレイド誘導体は金属塩、例えば、アルカリ金属塩 (Li, Na, Kなどの周期表1A族金属塩), アルカ リ土類金属塩 (Mg, Ca, Sr, Baなどの周期表2 A属金属塩) 、周期表1B族金属塩 (Cu、Auなどと の塩) , 周期表2B族金属塩 (Znなどとの塩) , 周期 表3B族金属塩 (A1、Ga、Inなどとの塩)、周期 表4B族金脳塩 (Sn, Pbなどとの塩), 周期表8族 金属塩 (Fe, Co, Ni, Pd, Ptなどとの塩) な どの金属塩 (1~4価程度の金属塩) を形成してもよ

【0074】特に好ましい環状ウレイド級機体には、ア ラントイン及びその誘導体が挙げられ、アラントイン誘 導体については成書「DICTIONARY OF ORGANIC COMPOUND S Vol. 1. n60 (1965 FYRE & SPOTTISWOODE-PUBLISHERS -LTD) 」を参照できる。アラントイン誘導体としては、 例えば、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基な (例えば、1-メチル体、3-メチル体、3-エチル 体、5-メチル体、1、3-ジメチル体、1、6-ジメ チル体、1、8ージメチル体、3、8ージメチル体、 1. 3. 6 -- トリメチル体、1. 3. 8 -- トリメチル体 などのモノ、ジまたはトリーC...アルキル濯換体、5 ーフェニル体などのアリール置換体など)、また、その 金属塩「アルカリ金属塩 (周期表1 1 Ⅰ風金属塩)、アル カリ上類金属塩 (周期表 2 A 属金属塩) , 周期表 1 B 属 金属との塩、周期表2日属金属との塩、周期表3日曜金 30 属との塩、周期表4B属金属との塩、周期表8属金属と の塩など]、アラントインとアルデヒド化合物との反応 生成物 [例えば、アラントインホルムアルデヒド付加体 又はそのアルコール変性体 (アルコキシメチル体など) など〕、アラントインと容素含有化合物(アミノ基叉は イミノ基含有化合物など)との反応生成物「例えば、2 - ピロリドン-5-カルボン酸塩との化合物(塩、分子 化合物(錯体)など)、アラントインとイミダゾール化 合物との化合物(塩、分子化合物(錯体)など) 1. 有 機酸塩なども使用できる。アラントインの金属塩の具体 [何えば、ウレイドギ酸、ウレイド酢酸などのウレイド 40 例としては、アラントインジヒドロキシアルミニウム、 アラントインクロロヒドロキシアルミニウムなどが例示 でき、アミノ基又はイミノ基含有化合物との反応生成物 としては、アラントインソジウムー 11 ピロリドンカル ボキシレートなどが例示できる。

【0075】アラントインと2ーピロリドンー5ーカル ボン酸塩との化合物については、特別昭51-3645 3号公報を参照でき、アラントインと塩基性アミノ酸と の反応生成物については、特別昭52-102412号 公報, 特開昭52-25771号公報, 特開昭52-2 アルデヒドとの栗状縮合体(例えば、クロチリデンジウ 50 5772号公報、特開昭52-31072号公報、特開 昭51-19771号公報などを参照できる。アラント インとイミダゾール化合物との化合物については、特開 昭57-118569号公報などを参照できる。アラン トイン及びその誘導体の立体構造は特に制限されず、d 体、1体及びd1体のいずれであってもよい。これらの アラントイン及びその誘導体は単独で又は二種以上組み 合わせて使用できる。

19

【0076】アミジン誘導体には、RC (=NH) NH 。(Rは、水素原子、アルキル基、アシル基を示す。) で表わされる構成単位を含むアミジン及びその誘導体が 10 ソキサリルグアニジンなどの環状グアニジン化合物など 含まれる。アミジン誘導体の構造は、非環状であっても よく、環状アミジンであってもよい。また、アミジン誘 遊体には、前記Rがアミノ基であるグアニジン類 (グア ニジン又はその誘導体)も含まれ、グアニジン類につい ても、その構造は、非環状であっても、環状であっても よい。非環状アミジンには、例えば、アミジン又はその 誘導体などが含まれる。好ましいアミジン物は、グアニ ジン類であり、非環状グアニジンには、例えば、グリコ シアミン、グアノリン、クレアチン、又はそれらの誘導 トリアジン類(例えば、3-アミノー1、2、3-トリ アジン、4-アミノ-1, 2, 3-トリアジン、3-ア ミノーベンソー1、2、3ートリアジンなどのアミノー 1. 2. 3ートリアジン類、3-アミノ-1、2、4-トリアジン、3-アミノーベンゾー1、2、4-トリア ジンなどの1、2、4-トリアジン類、2-アミノー 1、3、5--トリアジン、4--アミノ-1、3、5--ト リアジン、2、4ージアミノー1、3、5ートリアジ ン、2, 4, 6-トリアミノー1, 3, 5-トリアジン (メラミン)、メラム、メレム、シアヌル酸モノアミド 30 【0083】 窒素含有化合物の割合は、例えば、ポリア 又はシアスル酸ジアミドなどのシアヌル酸アミド類な ど) も含まれる。

【0077】好主しいグアニジン類は、環状グアニジン 類である。 環状グアニジンは、 - R: NC (= NH) N R'-(R'及びR'は、同一又は異なって、水素原子、 アルキル基、又はアシル基を示す。) を環の構成単位と して含んでいればよく、特に環のサイズには影響されな いが、5員業又は6員環化合物が好ましい。前記式中、 R1及びR2で表わされるアルキル基としては、Cv.,ア は、C: 、アルキル基、特にホルミル基、アセチル基、 又はプロピオニル基などが好ましく、水素原子が特に好 ましい。

【0078】好ましい環状グアニジン類には、5件環察 素含有化合物として、グリコシアミジン又はその誘導体 (例えば、グリコシアミジン、チオグリコシアミジン、 クレアチニン、4ーメチルグリコシアミジン、4、4-グリコシアミジンなど)、オキサリルグアニジン又はそ の構造と類似の環状グアニジン(例えば、オキサリルグ アニジン、2、4-ジイミノバラバン酸、2、4、5-50 ノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔

トリイミノバラバン酸など)、ウラゾールの2つのオキ ソ基 (=0) のうち、少なくとも1つのオキソ基 (= O) をイミノ基 (= NH) で置換した化合物(例えば、 イミノウラゾール、イミノチオウラゾール、グアナジン など) などが例示できる。好ましい6員環窒素含有化合 物には、例えば、イソシアヌル酸イミド又はその誘導体 (例えば、イソアンメリド、イソアンメリン、又はこれ ちのN置換体など)、マロニルグアニジン、タルトロニ ルグアニジンなどの環状グアニジン又はその誘導体、メ が例示できる。

【0079】前記グアニジン類の中では、グリコシアミ ジン又はその誘導体(例えば、クレアチニンたど) が特 に好ましい。

【0080】トリアジン類としては、ポリアミノトリア ジン類 (メラミン又はその誘導体など) だけでなく、こ れらを含有する樹脂(メラミン樹脂などのアミノ樹脂、 ポリアミド樹脂など)も使用できる。好ましい樹脂とし ては、アミノ樹脂 (メラミン樹脂など)、ポリアミド樹 体などが含まれる。さらにアミジン誘導体には、アミノ 20 脂などが挙げられ、アミノ樹脂、なかでも架橋アミノ樹 脂が好ましい。さらには、メラミン樹脂(メラミンーホ ルムアルデヒド樹脂)、特に架揺メラミン樹脂が好まし

> 【0.081】確能アミジン誘導体においては、メラミン 又はその誘導体、グアナミン又はその誘導体、及びクレ アチニン又はその誘導体が特に好ましい。

> 【0082】前記尿薬又は尿素誘導体、あるいはアミジ ン誘導体は、それ単独で用いてもよく、2種以上を組み 合わせて用いてもよい。

セタール樹脂100重量部に対して0.01~10重量 部 (例えば、0、01~5重量額)、好ましくは0、0 2~5重量部、さらに好ましくは0,02~2,5重量 部程度であり、0.02~1.5重量部程度であっても ホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制できる。

【0084】また、本発明のポリアセタール樹脂組成物 に、さらに着色剤を混合することも可能である。着色剤 としては、各種染料または顔料が使用できる。染料はソ ルベント染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン ルキル基、特にメチル系又はエチル基、アシル基として 40 系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノン系染 料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有 機顔料のいずれも使用できる。無機顔料としては、チタ ン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック(ファーネス ブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、 ケッチェンブラックなど)、鉄系顔料、モリブデン系顔 料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コパルト系顔料、及 びアルミニウム系顔料などが例示でき、有機顔料として は、アゾ系顔料、アンスラキノン系顔料、フタロシアニ ン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系面料、ペリ 料、又はスレン系顔料などが例示できる。上記のような 着色剤は、単独で用いてもよく、また複数の着色剤を組 み合わせて用いてもよい。カーボンブラック又はチタン 白(酸化チタン)などの光滤液効果の高い着色剤を用い ると、耐候(光) 拝を向上できる。

【0085】着色剤の含有量は、例えば、ポリアセター ル樹脂100 電量部に対して、0~5 重量部 (例えば、 0.01~5重量部)、好ましくは0.1~4重量部、 さらに好ましくは0.3~3重量部程度である。

(光) 性に優れた樹脂、例えば、アクリル系樹脂(ポリ メチルメタクリレートなどのC...。アルキル (メタ) ア クリレートの単独又は共重合体)、アクリル系コアシェ ルポリマー、ポリカーボネート樹脂などを添加してもよ い。また、表面改質剤を添加することにより、クラック などの外視不良を抑制できる。

【0087】本発明のポリアセタール樹脂組成物には、 必要に応じて各種添加剤、例えば、離型剤、核剤、帯電 防止剤、難燃剤、界面活性剤、各種ポリマー、充填剤な どを1種又は2種以上組み合わせて添加してもよい。 【0088】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉 粒状混合物や溶融混合物であってもよく、ポリアセター ル樹脂と、カルボキシル基含有化合物と、必要により他 の添加剤とを慣用の方法で混合することにより調製でき る。例えば、①各成分を混合して、一軸又は二軸の押出 機により混練して押出してペレットを調製した後、成形 する方法、②一旦組成の異なるペレット (マスターバッ

成形に供し、済定の組成の成形品を得る方法、 ③ポリアセタール樹脂のペレットに抑制剤を散布などに 30 る。 より付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る 方法などが採用できる。また、成形品に用いられる組成 物の誤製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉 粒体(例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉 砕した粉粒体)と他の成分(尿素誘導体など)を混合し て溶融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利

チ) を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈) して

【0089】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、そ の成型加工(特に溶融成型加工)工程において、ポリア ヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を改善できる。 また、金型への分解物などの付着(モールドデポジッ ト)、成形品からの分解物の浸出を顕著に抑制し、ヒー トエージング性を大幅に改善でき、成形加工時の諸問題 を改善できる。そのため、本発明の樹脂組成物は、慣用 の成形方法、例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、 ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスイン ジェクションモールディングなどの方法で、種々の成形 品を成形するのに有用である。

た本発明のポリアセタール樹脂成形品は、特定のカルボ キシル基含有化合物を含んでおり、ホルムアルデヒド発 生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定 剤を含む従来の前記ポリアセタール樹脂で構成された成 形晶は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、窓舎 や変色などの他、生活環境や作業環境を汚染する。例え ば、一般に市販されているポリアセタール樹脂成形品か らのホルムアルデヒド発生量は、乾式 (恒温乾燥雰囲気 下) において、表面積1 cm²当たり2~5 ug程度で 【0086】本発射の樹脂組成物に、必要に応じて耐候 10 あり、湿式(恒温湿潤雰囲気下)において、表面積1 c m²当たり3~6 g 程度である。また、成形条件を制 御しても、乾式(恒温乾燥雰囲気下)において表面積1 cm²当たり1.5 μg以下、湿式(恒温湿潤雰囲気 下) において、表面積1 cm² 当たり2、5 u g以下の 成形品を得ることが困難である。

22

【0091】これに対して、本発明のポリアセタール樹 脂成形品は、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が 成形品の表面積1 c m 当たり2、0 μ g 以下(0~ 5 μ g程度)、好ましくは0~1 μ g、さらに好ま 20 しくは0~0、8 μ g 程度であり、通常、0.01~ O. 7 μg程度である。また、湿式において、ホルムア ルデヒド発生量が成形品の表面積1 cm² 当たり2.5 μg以下 (0~2μg程度)、好ましくは0~1、7μ g、さらに好ましくは0~1,5 ug程度であり、通 常、0,01~1、5 µ g程度である。

【0092】本発明のポリアセタール樹脂成形品は、乾 式及び湿式のいずれか一方において、前泡ホルムアルデ ヒド発生量を有していればよく、通常、乾式及び湿式の 双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有してい

【0093】なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量 は、次のようにして測定できる。

【0094】ポリアセタール樹脂成形品を、必要により 切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量(例 えば、表面積10~50cm2となる程度)を密閉容器 (容量20m1) に入れ、温度80℃で24時間放置す る。その後、この客間容器中に水を5m1注入し、この 水溶液のホルマリン量を IIS K0102, 29 (ホ ルムアルデヒドの項) に従って定量し、成形品の表面積 セタール樹脂の酸化叉は熱分解などによるホルムアルデ 40 当たりのホルムアルデヒド発生量 (μg/cm²)を求

> 【0095】また、湿式でのホルムアルデヒド発生量 は、次のようにして測定できる。

【0096】ポリアセタール樹脂成形品を、必要により 切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量(例 えば、表面積10~100 cm²となる程度)を、蒸留 水50m1を含む密閉容器(容量1L)の差に吊下げて 密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置する。その 後、室温で1時間放置し、窓閉容器中の木溶液のホルマ 【0090】前記ポリアセタール樹脂組成物で構成され 50 リン量をJIS K0102, 29 (ホルムアルデヒド の項) に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルム アルデヒド発生量 (ug/cm²) を求める。

【0097】 本発明における前記ホルムアルデヒド発生 量の数量規定は、ポリアセタール樹脂及び特定のカルボ キシル基含有化合物を含む限り、添加剤(安定剤、離型 剤など)を含有するポリアセタール樹脂組成物の成形品 についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーを含有 する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大 部分 (例えば、50~100%) がポリアセタール樹脂 で構成された成形品 (例えば、多色成形品や被覆成形品 10 【0102】 など) についても適用可能である。

【0098】本発明の成形品は、ホルムアルデヒドが弊 害となるいずれの用途(例えば、自転車部品としての) ブ、レバーなど) にも使用可能であるが、自動車分野や 電気・電子分野の機構部品(能動部品や受動部品な ど)、建材・配管分野、日用品(生活)・化粧品分野、 及び医用分野(医療・治療分野)の部品・部材として好 滅に使用される。

【0099】より具体的には、自動車分野の機構部品と しては、インナーハンドル、フェーエルトランクオープ 20 成形性を向上できる。 ナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種ス イッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メー ターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器 やカーナビゲーション機器などの重截重気・電子部品。 ウインドウレギュレーターのキャリアープレートに代表 される金属と接触する部品、ドアロックアクチェーター 部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃 料系統の部品などが例示できる。

【0100】電気・電子分野の機構部品としては、ボリ アセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数 30 ℃で5分間保持した後、容器内の雰囲気を薬留水中に吸 存在する機器の部品又は部材 [例えば、カセットテープ レコーダなどのオーディオ機器、VTR(ビデオテーブ レコーダー)、8mmビデオ、ビデオカメラなどのビデ オ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセサ 一、コンピューターなどのOA (オフィスオートメーシ ョン)機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動 する玩具、電話機、コンピュータなどに付属するキーボ ードなど]などが例示できる。具体的には、シャーシ (基盤)、ギヤー、レバー、カム、ブーリー、軸受けな どが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタ 40 した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、115 K 一ル樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品 (例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディス クカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど)。 更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタル オーディオテープカセット、8 mmビデオテープカセッ ト、フロッピーディスクカートリッジ、ミニディスクカ ートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディ ア部品の具体例としては、テーブカセット部品 (テーブ カセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ス トッパー、リッドなど)、ディスクカートリッジ部品 50 エチレン製類中の水溶液のホルマリン量をJISKO1

(ディスクカートリッジの本体(ケース)、シャッタ 一、クランピングプレートなど) などが挙げられる。 【0101】さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形 品は、原明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ間 辺機器部品などの建材・配管部品、文具、リップクリー ム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプ レー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホ ルダーなどの広銃な生活関係部品・化粧関係部品・阪川

24

関係部品に好適に使用される。

【発明の効果】本発明のポリアセタール樹脂組成物は、 特定のカルボキシル基含有化合物を含んでいるので、ボ リアセタール樹脂の熱充定性(特に成形加工時の滋融安 定性)を大幅に改善できる。また、少量の添加でホルム アルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制でき、作業 環境を大きく改善できる。さらには、過酷な条件下であ ってもホルムアルデヒドの生成を抑制でき、金型への分 解物の付着(モールドデポジット)、成形品からの分解 物の浸出や成形品の熱劣化を抑制でき、成形品の品質や

[0103] 【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細 に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定され るものではない.

【0104】なお、実施例及び比較例において、溶融 体、放式および湿式での成形品からのホルムアルデヒド の発生量について、以下のようにして評価した。

【0105】 【溶像体からのホルムアルデヒド発生量】 5gのベレットを正確に秤量し、金属製容器中に200 収させる。この水溶液のホルムアルデヒド量をJIS K0102, 29. (ホルムアルデヒドの項) に従って 定量し、ベレットから発生するホルムアルデヒドガス量 · (ppm) を算出した。

【0106】 [乾式での成形品からのホルムアルデヒド 発生量] 試験片(2mm×2mm×50mm) 10個(総表面積約 40 c m2) の樹脂サンプルを密閉容器 (容量20 m

1) に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱し た後、室温に空冷し、蒸留水5m1をシリンジにて注入 0102, 29. (ホルムアルデヒドの項) に従って定 量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量(μ g/cm2) を算出した。

【0107】 [湿式での成形品からのホルムアルデヒド 発生量] 平板状成形品 (120mm×120mm×2mm) から 4 辺 を切除して得た試験片(100mm×40mm×2mm;総表面積8 5.6cm²) を、蒸留水50mlを含むポリエチレン製瓶 (容量11) の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度6 0℃で3時間放置した後、室温で1時間静置する。ポリ 02.29. (ホルムアルデヒドの項) に従って定量 し、表面積当たりのホルムアルデヒド発生量 (μg/e m') を算出した。

【0 1 0 8】 実施例 1 ~ 2 0 及び比較例 1 ~ 4 ポリアセタール樹脂100重量部に、カルボキシル基含 有化合物、酸化防止剂、金属化合物、安定剂及び窒素含 有化合物を表」に示す割合で混合した後、二軸押出機に より溶融混合し、ペレット状の組成物を測製した。この

ベレットを用いて、溶融体からのホルムアルデヒド発生 最を評価した。さらに、射出成形様により、試験片を成 10 ロビオネート] 形し、この試験片からのホルムアルデヒド発生量を測定

した。結果を表1及び表2に示す。

【0109】なお、比較のため、カルボキシル基含有化 合物を添加しない例及びpKaが3.6未満のフタル酸 をカルボキシル基含有化合物として用いた例について、 上記と同様にして評価した。

【0110】実施例および比較例で使用したポリアセタ ール樹脂、カルボキシル基含有化合物、酸化防止剤、金 属化合物、安定剂、室業含有化合物は以下の通りであ る。

【0111】1、ボリアセタール樹脂

(a):ポリアセタール樹脂コポリマー

ポリプラスチックス (株) 製, 「ジュラコン」 2. カルボキシル基含有化合物

(b-1):エチレン-アクリル酸共電合体

アクリル酸変性率:5重量%

アライド・シグナル (株) 製, 「ACLYN #54 01

(b-2):エチレンーメタクリル酸共電合体 メタクリル酸変性率:5重量%

三井・デュポンポリケミカル (株) 製、「ニュクレルA N4214CJ

(b-3):エチレン-メタクリル酸共重合体

メタクリル酸変性率:9重量% 三井・デュポンポリケミカル (株) 製、「ニュクレルN

0908CI (b-4):エチレンーメタクリル酸共重合体

メタクリル酸変性率:12重量% 三井・デュポンポリケミカル (株) 製。「ニュクレルA

N1207C1 (b-5):エチレンーメタクリル酸共重合体

メタクリル酸変性率:15電量%

三井・デュポンポリケミカル (株) 製。「ニュクレルA N15251

(b-6):アジピン酸 (pKa,=4.26)

(b-7):安息香酸(pKa-4,00)

(b-8):ステアリン酸(pKa>4)

(b-9):12-ヒドロキシステアリン酸(pKa>

4)

(b-I0):シクロヘキサンカルボン酸 [pKa= 4.70)

(b-11):フタル酸 (pKa:=2.75)

3. 静化防止剂

(c-1):ペンタエリスリトールテトラキス「3-(3, 5-ジーt-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)

ブロピオネート] (c-2):トリエチレングリコールビス「3-(3t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) ブ

4. 金属化合物

(d):酸化マグネシウム

5. 安定剂

(c-1):グリセリンモノステアレート

(e-2):ポリエチレングリコールモノステアリン酸

日本油脂(株)製,「ノニオンS-40」

(f-1):2-[2-ヒドロキシ-3, 5-ビス (α. α-ジメチルペンジル) フェニル] ベンゾトリア

20 ソール

(f-2): ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4 ーピペリジル) セバケート

6. 窒素含有化合物

(g-1) : メラミン

(g-2):メラミン-ホルムアルデヒド樹脂

メラミン1モルに対してホルムアルデヒド1.2モルを 用い、水溶液中、pH8、温度70℃で反応させ、反応 系を白濁させることなく、水溶性初期縮合体のメラミン ホルムアルデヒド樹脂を生成させた。次いで、接件し 30 ながら反応系をpH6.5に調整し、攪拌を継続し、メ ラミンーホルムアルデヒド樹脂を析出させ、乾燥により 粗製メラミンーホルムアルデヒド樹脂の粉粒体を得た。 この粉粒体を60℃の温水で30分間洗浄し、温渦した 後、残渣をアセトンで洗浄し、乾燥することにより白色 粉末の精製メラミンーホルムアルデヒド樹脂を得た。

[0112]

(g-3):アラントイン

川研ファインケミカル (株) 製

(g-4): アラントインジヒドロキシアルミニウム

40 川研ファインケミカル (株) 型、 IALDAI

(g-5): ビウレア

(g-6):ホルム窒素 2モル粉、三井化学(株) 製

(g-7):ベンゾグアナミン

(g-8): 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ (5, 5) ウンデカン-3, 9-ビス (2-エチルグア

ナミン)

(g-9) : クレアチニン

[0113]

【表1】

						25	ı							
			-											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
ポリアセラール樹脂 (重量部)		a 100	100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	100
がずりが基合有・ (重量部)	化合物	b-! 0.02	b-2 0. 02	b−3 0, 02	ъ-4 0. 02	h-5 0, 02	b-6 0. !	b-7 0.05	b-8 0.1	b-9 0.1	b-10 0, 1	b-2 0. 02	b-2 0. 02	b-5
酸化防止剂 (重量部)		c-1 0. 3	c-1 0. 3	C-1 0.3	c-1 0. 3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	C-1 0, 3	C-1 0.3	C-1 0. 3	c-1 0. 3	0.0
金規化合物 (重量部)		-	-	-		~	-	-	d 0.01	d 0.01	d 0. 01	0, 01	d 0. 01	
安定期 (重量部)		e~l 0.3	e-1 0. 3	C-1 0. 3	e-1 0. 3	e-1 0. 3	-	e-1 0. 3	e-1 0. 3	e-1 0.3	e-1 0. 3	e-1 0.3	c-1 0. 3	e-1 0, 3
	f-1	-	-	-	-	-	-	-	~		-	-	-	-
	f-2		-	_	-	_	-		***	-	-	-	-	
望来含有化合物 (重量部)			_	-	-		-	-	-	-		g-1 0. i	g-2 0. 3	g-3 0, 3
神ムアルデ ヒト 発生 溶液体(ppm)		75	80	45	40	17	35	52	31	33	48	39	35	8
thayaf' th' 発生 乾式 (μg/ca²)		-	-	-	-	-	-	-	-	~	-	1. 1	1. 0	0.1
MATAT EN 発生 意式(μg/cm²)	世	-	-	-	-	-	-	-	-	-		-	-	0. 3

[0114]

【表2】

	_					K Z								
		実施例								比較例				
		14	15	, 16	17	18	19	20	1	2	3	4		
ギリアセラーAを順 (重量部)		100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	a 100	8 100	100	100	100		
加ポキシル基合有((重量部)	化合物	b-5 0, 02	b-5 0.02	ს−5 0.02	b-5 0.02	b-5 0. 02	b-5 0. 02	b-5 0.02	-	b-11 0, 1		-		
酸化防止剂 (重量部)		C-2 0.3	c-2 0.3	c-2 0.3	c-2 0.3	ε-2 0, 3	c-2 0.3	c-2 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-1 0.3	c-2		
金属化合物 (重量部)		-	d 0.01	d 0.01	d 0, 01	d 0, 01	d 0.01	d 0.01	-		d	0. 3 d		
安定剂 (組斂部)		e-1 0, 3	c-2 0, 3	e-2 0. 3	e-2 0. 3	c-2 0. 3	e-2 0.3	e-2 0.3	e-1 0, 3	e-1 0.3	0. 01 c-1 0. 3	0. 01 e-2 0. 3		
	í-1	1	0.4	0, 4	0.4	0.4	0. 4	0.4	-	-	-	9. 4		
	1-2	-	0. 3	0.3	0. 3	0.3	0.3	0.3		-	-	0.3		
壁案含有化合物 (重量部)		g-4 0. 3	g-1 0. 1	g-5 0.1	g-6 0. 1	8-7 0.1	g-8 0. 1	g-9 0.1	-	-	-	g-1 0. 1		
材A7分 E1 完生 溶融体(ppa)		7	41	29	21	43	41	51	135	531	142	87		
林小別行"上)"発生量 販式(μg/cm²)		0. 1	1. 2	0. 4	0. 3	1. 2	1. 2	1. 5	4. 9	>5	>5	2. 7		
移以於'th'発生 提式(μg/cg')	2	0.3	1.4	0. 6	0.4	1.4	1. 3	1. 3	>5	>5	>5	3. 0		

実施例の樹脂組成物は、ホルムアルデヒドの発生量が極 に、成形品の品質及び成形性を向上できる。

【0115】表より明らかなように、比較例に比べて、 めて小さいため、作素環境を大きく改善できるととも

フロントページの続き

33:05)

(51) Int. Cl. 7 //(C08L 59/00

識別記号

FΙ

テーマニート' (参考)

```
1/7/1
DIALOG(R) File 350: Derwent WPIX
(c) 2006 Thomson Derwent. All rts. reserv.
014915469
WPI Acc No: 2002-736176/200280
  Polyacetal-type resin composition used as automotive parts is composed of
  polyacetal-type resin and condensate of phenol, basic nitrogen-containing
  compound and aldehyde
Patent Assignee: POLYPLASTICS KK (POPL )
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:
Patent No
              Kind
                     Date
                             Applicat No
                                            Kind
                                                   Date
                                                            Week
JP 2002212384 A 20020731 JP 20018069
                                                20010116
                                                           200280 B
Priority Applications (No Type Date): JP 20018069 A 20010116
Patent Details:
Patent No Kind Lan Pg Main IPC
                                    Filing Notes
JP 2002212384 A 17 C08L-059/00
Abstract (Basic): JP 2002212384 A
       NOVELTY - Polyacetal-type resin composition is composed of:
        (A) polyacetal-type resin; and
        (B) condensate of:
        (a) phenols;
        (b) basic N-containing compounds; and
        (c) aldehydes.
        USE - The molding is suited for use as automotive parts and
    electrical and electronic components.
        ADVANTAGE - The amount of formaldehyde emitted from the moldings is
   restrained.
       pp; 17 DwgNo 0/0
```

International Patent Class (Main): CO8L-059/00 International Patent Class (Additional): CO8J-005/00; CO8L-061/14

Derwent Class: A21; A23; A85; A95